

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-087311

(43)Date of publication of application : 21.04.1987

(51)Int.Cl.

B29C 35/02
C08J 5/12
// B29K 21:00
B29K105:24

(21)Application number : 60-229640

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 15.10.1985

(72)Inventor : YOSHIKAWA MASAHIRO
FUKUURA YUKIO
NAKAMURA MAKOTO
NAITO TOSHIO
HONDA TOSHIO

(54) MANUFACTURE OF RUBBER-BASED COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the bonding power of a rubber composition with neither using bonding agent nor applying wet-type plating by a method wherein a metal thin film is formed by adhesion onto the surface of a metal substrate by means of dry plating process and, after that, a rubber composition containing organic cobalt salt is bonded by vulcanization onto said metal thin film under heat and pressure.

CONSTITUTION: As a substrate, metallic material such as steel, aluminum, copper, copper alloy or the like can be used. First, a metal thin film, which is selected from zinc, copper, cobalt and their alloys, is formed onto the surface of the substrate by means of a dry plating process, which is selected from vacuum deposition process, ion plating process, DC magnetron sputtering process, dual electrode sputtering process and high-frequency sputtering process. Among the vacuum deposition process, ion plating process, DC magnetron sputtering process, dual electrode sputtering process and high-frequency sputtering process employed as dry plating process, the vacuum deposition process is especially preferable. A rubber composition is vulcanizingly bonded onto the obtained metal thin film under heat and pressure. At this time, a rubber-based composite material is manufactured by utilizing the intermolecular attraction acting between the metal thin film and the vulcanized rubber composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-87311

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和62年(1987)4月21日
B 29 C 35/02 8415-4F
C 08 J 5/12 CEQ 8115-4F
// B 29 K 21:00
105:24 審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 ゴム系複合材料の製造方法

⑯ 特 願 昭60-229640

⑰ 出 願 昭60(1985)10月15日

⑱ 発 明 者 吉 川 雅 人 東京都杉並区高円寺北2-39-12
⑲ 発 明 者 福 浦 幸 男 川越市中原町2-19-1
⑳ 発 明 者 中 村 眞 富士見市水子4516-4-304
㉑ 発 明 者 内 藤 壽 夫 川崎市宮前区馬絹969-1
㉒ 発 明 者 本 田 寿 男 秋川市二宮1562-34
㉓ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
㉔ 代 理 人 弁理士 小島 隆 司

6月 利用 権利

1. 発明の名称

ゴム系複合材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 金属基体とゴム組成物とを接合してなるゴム系複合材料の製造方法において、金属基体表面上に真空蒸着法、イオンプレーティング法、DCマグネトロンスパッタリング法、2極スパッタリング法、高周波スパッタリング法から選ばれたドライメッキ法により亜鉛、銅、コバルト及びこれらの合金から選ばれた金属薄膜を付着形成し、次いで該金属薄膜上に有機コバルト塩を含有したゴム組成物を加熱圧着して加硫接合することを特徴とするゴム系複合材料の製造方法。

2. 加硫が硫黄加硫である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、金属基体とゴム組成物相互を接合性

よく接合して複合体を製造し得るゴム系複合材料の製造方法に関する。

従来の技術及び発明が解決しようとする問題点

複合材料は、機能性、信頼性、耐久性等の特性面、コスト面などで単体よりはるかに優れたものが得られるため、最近様々な分野で注目されており、各種材料の組合せによる新規複合材料の開発が盛んである。

複合材料は複合形態によりブレンド型や積層型などに分類されるが、そのうち積層型複合材料は、異方性などの特異な性質を付与することができるため特に開発が盛んであり、とりわけゴム系複合材料は、タイヤ、バンパー等の自動車部品に限らず、電気、電子部品やスポーツ用品などその利用分野も多く、新規複合材料の開発が大きく期待されている材料分野であり、特に金属基体を用いたゴム系複合材料は、上記タイヤ、バンパー等に代表される産業上重要な利用分野を有する。

上記積層型複合材料が製造可能であるか否かは、基体と被覆物との接合の可否に依存するが、特に

ゴム組成物を被覆物とする場合は接合性が悪く、接着性を付与、改良する接合技術が積層型複合材料、とりわけゴム系複合材料の主課題である。

従来、積層型複合材料、とりわけゴム系複合材料に好適な複合材料の製造方法としては、基体、被覆物の少なくとも一方の表面に微細な粗面を形成し、もしくは形成せずに接着剤を塗布してゴム組成物を接着する方法や湿式メッキ法により亜鉛やプラス等の金属薄膜を形成した後、金属薄膜上にゴム組成物を加熱圧着して接着するなどの方法が採用されてきた。

このうち、上記微細な粗面を利用した方法は、基体、被覆物のいずれか一方が接合性が悪いといわれているゴムや熱硬化性樹脂であっても接着性よく接合できるが、基体、被覆物の少なくともいずれか一方の表面を粗面化する必要があり、このため製造し得る複合材料のサイズや、粗面を形成する方の材料の膜厚が制限され、微細な複合体が製造できないなどといった欠点を有する。

しかも、このように粗面を利用し或いは基体を

- 3 -

メッキ法の場合に顕著に観察されることであるが、膜厚が不均一になり易く、均一な膜厚の金属薄膜を形成するためには数 μm 以上の膜厚とする必要があり、このため、製造する複合体の種類によっては金属薄膜の有する固有の性質が無視し得ず、複合体の柔軟性が損なわれるなどの問題点や、酸、アルカリ等による廃液処理などの問題点がある。

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、金属基体に接着剤を用いることなく、又、湿式メッキを行なうことなく、しかもゴム組成物の接合力を高めてゴム組成物を複合化する方法を提供することを目的とする。

問題点を解決するための手段及び作用

本発明者らは、上記目的を達成すべく、基体として各種金属材料を用い、基体とゴム組成物との接合方法につき鋭意検討を行なった結果、亜鉛、銅、コバルト及びこれらの合金は、いずれもゴム組成物を加硫して通常の加硫時に加温される温度と同程度の温度で圧着すると強固に接着して接着性のよいゴム系複合材料が得られ、しかも亜鉛、

- 5 -

粗面化せずに基体とゴム組成物とを接着剤により複合化する方法は、接着剤の粘着、ベタツキにより作業性が低下したり、余分な凝固した接着剤により外観が損なわれたり、寸法精度に狂いが生じたりする。更に、接着剤を溶剤を用いずそのまま使用する場合には、接着剤の塗布ムラにより接着ムラ等が生じる場合があり、この接着ムラ等を排除するために溶剤に接着剤を溶解したものを使用する場合は、接着力が低下し、接着時間がかかるほか、溶剤による環境衛生上の問題が生じるので好ましくなく、このため現在では接着剤を使用しない接合技術が求められている。

また、従来の湿式メッキ法による金属薄膜を利用した複合材料の形成方法は、上述したように形成する複合材料接合のための金属薄膜の金属材料としては通常Znやプラス(Zn-Cu合金)等のわずかなものを利用されているにすぎず、このため被覆し得るゴム組成物の種類もわずかなものに制限されており、更には湿式メッキ法に特有の金属薄膜の膜厚が制約しにくく、とりわけ電解メ

- 4 -

銅、コバルトは真空蒸着法、イオンブレーティング法、DCマグネトロンスパッタリング法、2極スパッタリング法、高周波スパッタリング法から選ばれるドライメッキ法で基体上に薄膜として簡単に付着形成することができ、得られた金属薄膜上に上記したようにゴム組成物が接着性よく接合し得ることを知見し、本発明をなすに至った。

従って本発明は、金属基体とゴム組成物とを接合してなるゴム系複合材料の製造方法において、基体表面上に真空蒸着法、イオンブレーティング法、DCマグネトロンスパッタリング法、2極スパッタリング法、高周波スパッタリング法から選ばれるドライメッキ法により亜鉛、銅、コバルト及びこれらの合金から選ばれる金属薄膜を付着形成し、次いで該金属薄膜上に有機コバルト塩を含有したゴム組成物を加熱圧着して加硫接着するゴム系複合材料の製造方法を提供するものである。

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明に係るゴム系複合材料の製造方法は、基体とゴム組成物とを接合することにより複合化す

- 6 -

るものであるが、ここで基体としては、鉄鋼、アルミニウム、銅、銅合金等の従来より広範な種類の金属材料が使用し得る。また、基体の形状やサイズなども制限はなく、目的に応じて適宜な材質、形状、サイズの基体を選択、使用することができる。

本発明は上記の基体にゴム組成物を複合化する場合に、まず基体表面上に真空蒸着法、イオンブレーティング法、DCマグネトロンスパッタリング法、2極スパッタリング法、高周波スパッタリング法から選ばれるドライメッキ法により亜鉛、銅、コバルト及びこれらの合金から選ばれる金属薄膜を形成するものであるが、このドライメッキ法による金属薄膜の形成は、適宜、基体のサイズ、形状によりドライメッキ装置のチャンバー容量、固定治具を選定し、基体の材質、所望の膜厚、薄膜物性等によりドライメッキ装置の例えば到達真空度、アルゴン、酸素等のガスの注入の有無、基体温度、アニーリングなどの操作条件、蒸発源の抵抗加熱、誘導加熱、電子ビーム等の加熱方法な

- 7 -

よく広面積、高速に得ることができ、工業的な量産にも適している点から本発明の製造法に用いられるドライメッキ法として特に好ましいものである。なお、上記比較の一例として薄膜形成速度を示すと、真空蒸着法では $1\mu\sim 100\mu\text{m}/\text{min}$ 、他のドライメッキ法では $0.1\sim 1\mu\text{m}/\text{min}$ であり、真空蒸着法が高速に薄膜を形成するために有利であることがわかる。

上記方法により得られた金属薄膜は、亜鉛、銅、コバルト及びこれらの合金から選ばれる金属材料により構成する必要があるが、これらの合金材料については、本質的に亜鉛、銅、コバルトのいずれかの金属を含有していれば、これらのいずれかの金属と加熱時、ゴム組成物との間に分子間引力が効果的に働き、従って基体とゴム組成物とが良好に接合し得る。この場合、相手金属の種類、合金組成等に特に制限はないが、実用的な接合強度を得るためには、接着に寄与する亜鉛、銅、コバルト3種成分の合計容重(薄膜占有面積)が全合金成分容重(薄膜面積)の50%以上であること

- 9 -

どを選定して行なえば良い。又、本発明に係るドライメッキ法により合金薄膜を得る方法としては、ドライメッキ装置内に複数の各々独立して加熱できる蒸発源を設置して合金組成に応じて各蒸発源の加熱条件により同時蒸着する方法が挙げられる。更に本発明に係る金属薄膜を得るために、ドライメッキ装置にス/4制御法等の光学的膜厚制御のための分光フィルター、モニターガラス等よりなる光学計測システムを設置したり、操作自動化のためにドライメッキ装置の各種改造を行ったりなどすることは差支なく、むしろこうした設置、改造により薄膜形成中に容易に膜厚を管理でき、製造品質の安定化が図れるので本発明の目的に対してより好ましい。また、本発明に係るドライメッキ法としては真空蒸着法、イオンブレーティング法、DCマグネトロンスパッタリング法、2極スパッタリング法、高周波スパッタリング法を採用するもので、中でも真空蒸着法は、他のドライメッキ方法に比較して、装置の構造が簡単で操作性も良く、安定した品質の薄膜を再現性

- 8 -

が好ましい。また、上記方法により得られた金属薄膜の膜厚には特に制限はないが、 $10\text{\AA}\sim 100\mu\text{m}$ が薄膜の生産性から好ましく、複合体の性質に影響を及ぼさない程度の薄膜といった点から、特に $10\text{\AA}\sim 1\mu\text{m}$ が好ましい。

次いで、本発明のゴム系複合材料の製造方法は、上記方法により得られた金属薄膜上にゴム組成物を加熱圧着して加熱接着するもので、金属薄膜と加熱ゴム組成物との分子間引力を利用した方法によりゴム系複合材料の製造を行なうものである。

ここで、本発明に用いられるゴム組成物中のゴム成分は、天然ゴム(NR)、および構造式中に炭素-炭素二重結合を有する合成ゴムを単独あるいは2種以上ブレンドしたものが使用できる。上記合成ゴムにはイソブレン、ブタジエン、クロロブレン等の共役ジエン化合物の単独重合体であるポリイソブレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ポリクロロブレンゴム等、前記共役ジエン化合物とスチレン、アクリロニトリル、ビニルピリジン、アクリル酸、メタクリル酸、アル

- 10 -

キルアクリレート類、アルキルメタクリレート類等のビニル化合物との共重合体であるスチレンブタジエン共重合ゴム (SBR)、ビニルピリジンブタジエンスチレン共重合ゴム、アクリロニトリルブタジエン共重合ゴム、アクリル酸ブタジエン共重合ゴム、メタクリル酸ブタジエン共重合ゴム、メチルアクリレートブタジエン共重合ゴム、メチルメタクリレートブタジエン共重合ゴム等、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類とジエン化合物との共重合体 (例えばイソブチレンイソブレン共重合ゴム (IIR)、オレフィン類と非共役ジエンとの共重合体 (EPDM) (例えばエチレン、プロピレン、シクロペンタジエン三元共重合体、エチレンプロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体、エチレンプロピレン-1, 4-ヘキサジエン三元共重合体)、シクロオレフィンを開環重合させて得られるポリアルケナマー (例えばポリペンタナマー)、オキシラン環の開環重合によって得られるゴム (例えば硫黄加硫が可能なポリエピクロロヒドリ

- 11 -

ルの製造法に用いられる加硫法としては、一般的でかつ最も重要な硫黄加硫のほかには有機イオウ化合物による加硫、例えばジチオジモルフォリン、チウラム加硫、過酸化物加硫、キノイド加硫、樹脂加硫、金属塩加硫、金属酸化物加硫、ポリアミン加硫、放射線加硫、ヘキサメチレンテトラミン加硫等などの方法が挙げられる。

又、本発明のゴム系複合材料の製造方法にて行なわれる加熱及び圧着の操作は、金属基体及びゴム組成物の原形を調うことのない程度の温度、圧力にて金属薄膜の形成された基体とゴム組成物とを密着すること、及び亜鉛、銅、コバルト又はこれらの合金と加硫ゴム組成物との分子間引力を形成するに必要な賦活熱エネルギーを供給すること、更にはゴム組成物を加硫するに必要な賦活熱エネルギーを供給することを目的として行なわれるものであり、このための適正な温度、圧力は基体及びゴム組成物の種類により適宜選定され、その範囲は限定されない。

発明の効果

- 13 -

ンゴム)、ポリプロピレンオキシドゴム等が含まれる。また、前記各種ゴムのハロゲン化物、例えば塩素化イソブチレンイソブレン共重合ゴム (CIIR)、臭素化イソブチレンイソブレン共重合ゴム (BIIR) 等も含まれる。更に、ノルボルネンの開環重合体も用いる。また更に、ブレンドゴムとしては上述のゴムにエピクロロヒドリンゴム、ポリプロピレンオキシドゴム、クロルスルホン化ポリエチレン等の飽和弾性体をブレンドして用いることもできる。

更に本発明に用いるゴム組成物中には、常法に従い、製造するゴム系複合体の目的、用途などに応じてカーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、クレイ、ケイソウ土、マイカ等の充填剤、鉱物油、植物油、合成可塑剤等の軟化剤、およびステアリン酸等の加硫促進助剤、老化防止剤、架橋剤等を添加することができる。

上記ゴム組成物と金属薄膜との接合は、上述した如く金属薄膜上にゴム組成物を加熱圧着して加硫接合するものであるが、本発明のゴム系複合材

- 12 -

以上説明したように、金属基体表面上に真空蒸着法、イオンプレーティング法、DCマグネトロンスパッタリング法、2極スパッタリング法、高周波スパッタリング法から選ばれるドライメッキ法により亜鉛、銅及びこれらの合金から選ばれる金属薄膜を付着形成し、次いで該金属薄膜上にゴム組成物を加熱圧着して加硫接合するようにしたので、非常に接合性よく幅広い種類の金属基体とゴム組成物とを複合化でき、しかも接合剤や溶式メッキ法を使用しなくともよいので接合剤や溶式メッキ法の使用に伴う種々の問題点が解決され、耐久性の優れたゴム系複合材料が得られ、また基体として従来ゴム組成物との複合化が困難であった材質、形状、サイズのものも使用することができる。

以下、実施例、比較例及び参考例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

(実施例1～6, 比較例1, 参考例1)

基体材料として巾25mm×長さ60mm×厚さ

- 14 -

2. 3mmの鉄鋼片(材質SS-41)を用い、基体表面の洗浄、乾燥を行ない、しかる後、基体を真空蒸着装置に設置し、チャンバー内を 10^{-5} Torr以下の真空度としてから、この中に微量のArガスを流入して真空度を 5×10^{-1} Torrに調整した後、RF高周波電源によるRFグロー放電にて5分間基体表面をクリーニングした。クリーニング後、RFグロー放電を止め、抵抗加熱法により基体表面に第2表に示す膜厚のZn薄膜を形成した。なお、上記膜厚の測定はテラーホブソン社製タリスステップを用いて行なった。

上記真空蒸着法により得られた基体表面の金属薄膜上に下記第1表に示す種類の未加硫ゴム組成物を貼り合わせた後、温度145℃で40分間加圧して上記ゴム組成物を加硫接着した。

第2表

比較例	実施例						参考例
	1	2	3	4	5	6	
基体材料の種類	鉄鋼片	鉄鋼片	鉄鋼片	鉄鋼片	鉄鋼片	鉄鋼片	鉄鋼片
Zn薄膜の膜厚(Å)	40	140	260	680	1530	2220	—
接着力 (kg/25mm)	0	32	29	32	36	32	34
接着性 (注3)	M/R100	R-100					—

(注3) 我々Rはゴム被膜、M/Rは金属/ゴム間の界面剥離を表わし、各々の数値は、剥離しない剥離の%を表わし、 $M/R \times 100 = R - (100 - R)$ の関係がある。

第1表

成分	組成物
天然ゴム	75 重量部
ポリイソブレン	25 "
カーボンブラック	60 "
亜鉛粉	7.5 "
老化防止剤(注1)	2 "
加硫促進剤(注2)	1 "
硫黄	4 "
ナフテン酸コバルト	2 "

(注1) 老化防止剤: N-オキシジエチレン-2-ペ
ンゾチアゾールスルファミド(大内新興社製)

(注2) 加硫促進剤: N-フェニル-N'-イソプロ
ピル-p-フェニレンジアミン(大内新興社製)

上記ゴム組成物を加硫接着して得られたゴム系複合材料につき、引張り試験機により50mm/minの引張速度にて90°剥離試験を行ない、接着性を評価した。

また、比較のために上記洗浄、乾燥後の鉄鋼片及び参考のために上記サイズの亜鉛片を洗浄、乾燥したものを基体として用い、これら基体上にZn薄膜を形成せずに直接、実施例1と同様にしてゴム組成物を加硫接着してゴム系複合材料を製、実施例1と同様の方法にて接着性を評価した。

以上の接着性評価結果を第2表に併記する。

第2表の結果から、鉄鋼材料からなる基体とゴム組成物は加硫接着しない(比較例1)が、亜鉛材料からなる基体とゴム組成物は接着性よく加硫接着し(参考例1)、この接着性よく接合した参考例1のゴム系複合材料と同一基体材料、即ちゴム系複合材料が加硫接着しなかった比較例1のゴム系複合材料の基体上にZnを真空蒸着し、本発明の製造方法に従って製造した実施例1~6のゴム系複合材料はZnの蒸着膜の膜厚に依存せず優れた接着性を示し、Znの蒸着膜が40Åと極めて薄い場合でも参考例1のゴム系複合材料の基体、即ち亜鉛片と同等の接着力、接着性能を示す接着性に優れたものであり、本発明の効果が確認された。

(実施例7~9、比較例2~4、参考例2、3)

実施例1のZn薄膜に代えて、第3表に示す種類、膜厚の金属薄膜を形成した以外は実施例1と同様にして実施例7~9及び比較例2~4のゴム系複合材料を製、また、参考例1の基体材料に代えて第3表に示す基体材料を用いた以外は参考例

1と同様にして参考例2, 3のゴム系複合材料を得、これらゴム系複合材料の接着性を上記実施例1と同様の方法にて評価した。

以上の接着性評価結果を第3表に併記する。

表 3

	実 施 例			比 較 例			参 考 例
	7	8	9	2	3	4	
基体材料の種類	←————鉄鋼片(SS-41)————→						鋼 片 實 鋼 片
種 類	Cu	Co	黄銅	Sn	Ni	Al	
金属厚膜	膜厚(Å)	1100	1200	600	750	850	950
拔 着 力 (kg/inch)	42	42	39	0	0	0	50
拔 着 性 能 (注4)	←————R-100————→						M 磁 性 R-100

注4) 要中Rはゴム破壊、I/Rは金属薄膜/ゴム間の界面剥離、M破壊は金属物品の破壊を
表わし、各々の数値は破壊ないし剥離の%を表わし、 $R/Tz = R - (100 - z)$ の関係がある。

第2表及び第3表の結果から、金属薄膜の材料として亜鉛、銅、コバルト及び黄銅などのこれらの合金から選ばれる金属を真空蒸着し、本発明の方法に従って製造したゴム系複合材料（実施例7～9）は、接着性に優れているが、上記以外の材料の例えばSn、Ni、Alを用いて金属薄膜を形成することにより本発明の範囲を外れて製造したゴム系複合材料（比較例2～4）はたとえ他の部分が本発明の方法に従っていようと接着性に優れたものは得られず、本発明の効果をより一層具体的に示すものである。

又、参考例 3 からは、参考例 1 と同様にゴム系複合材料の接着性は基体材料と加硫時のゴム組成物との接合面（界面）での相互材料間の分子間引力の形成を示唆するものであり、参考例 2 のゴム系複合材料は接着性に劣っていたが、これは加硫接着時の金属破壊に基くものであり、同材料を目視観察すると界面では基体とゴム組成物がしっかりと接合しており、従って上記推定を裏付けるものである。

(实施例 10 ~ 14)

実施例 1 で用いたものと同じ材質、形状の鉄銅片を基体としてマグネトロンスパッタ装置の基板ホルダーに設置し、 $1.0 \sim 4$ Torr 以下の真空度にしてからチャンバー内に Ar ガスを微量流し込み、真空度を 0.1 Torr とし、 13.56 MHz の高周波によるグロー放電にて 5 分間基体表面をクリーニングした。次にターゲット金属として Zn を用い、 -6000 V の荷電電圧（ターゲット電圧）を印加し、Ar プラズマでスパッタを行ない、第 4 表に示す Zn 薄膜を付着形成した。

上記ドライメッキ法により得られた基体表面の金属薄膜上に実施例 1 と同様のゴム組成物を実施例 1 と同様にして加硫接着を行ない、ゴム系複合材料（実施例 1 の 1 ～ 14）を得、実施例 1 と同様の方法にて接着性を評価した。

以上の接着性評価結果を第4表に併記する。

第4表

	実施例				
	10	11	12	13	14
Zn 薄膜の膜厚 (Å)	38	520	1700	6300	3.17×10^4
接着力 (kg/inch)	39	42	39	38	39
接着性能	R-100				

第4表の結果から、ドライメッキ法としてDCマグネトロンスパッタリング法を用いても、本発明の製造方法に従って製造した実施例10~14のゴム系複合材料は、Zn薄膜の膜厚に依存することなく接着性に優れており、本発明の効果が確認された。

(実施例15、16、比較例5)

実施例10のゴム系複合材料を得るために付着形成した金属薄膜の金属種をZnからCo、Cu、Alに代え、スパッタリング条件のうちターゲット電圧をCoの場合は-600V、Cuの場合は-450V、Alの場合は-300Vとした以外は実施例10と同様にしてゴム系複合材料(実施例15、16、比較例5)を得、同様の方法にて

- 23 -

接着性を評価した。

以上の接着性評価結果を第5表に示す。

第5表

	実施例		比較例
	15	16	5
金属薄膜の金属種	Co	Cu	Al
金属薄膜の膜厚 (Å)	1380	870	950
接着力 (kg/inch)	41	39	0
接着性能	R-100	R-100	T/R100

第5表の結果から、本発明の製造方法に従い、本発明の範囲を満足する金属種の金属薄膜を接合面に付着形成した場合には、実施例10と同様、ドライメッキ法としてDCマグネトロンスパッタリング法を用いても接着性に優れたゴム系複合材料が得られるが、金属薄膜の金属種が本発明の範囲を外れる場合には、比較例4と同様、ドライメッキ法を真空蒸着法からDCマグネトロンスパッタリング法に代えても接着性に優れたゴム系複合材料は得られず、本発明の効果がより一層確認されるとともに、接合が分子間引力の形成によるもの

- 24 -

のであり、接合面に付着形成する金属薄膜の金属種に依存することが確認された。

(実施例17~19)

実施例1と同様の基体、ドライメッキ装置を用い、蒸発金属としてZn、Cu、Zn-Cu合金(プラス組成)を用い、実施例1と同様の基体表面のクリーニング後、第6表に示すイオンプレーティング条件にて基体表面に金属薄膜を形成した。以下、実施例1と同様のゴム組成物を実施例1と同様にして加硫接着を行ない、ゴム系複合材料(実施例17~19)を得、実施例1と同様の方法にて接着性を評価した。

以上の接着性評価結果を第6表に併記する。

第6表

		実施例		
		17	18	19
金属薄膜の金属種		Zn	Cu	Zn-Cu 合金 (プラス組成)
イオンプレーティング条件	真空度 (Torr.)	5×10^{-4}		
	抵抗加熱電流 (A)	11	25	15
	RF電力 (W)	100		
接着力 (kg/inch)		39	42	40
接着性能		R-100		

第6表の結果から、ドライメッキ法としてイオンプレーティング法を用いても本発明の範囲を満足する金属種の金属薄膜を接合面に付着形成し、本発明の製造方法に従ってゴム系複合材料を製造した場合にはドライメッキ法の種類によらず接着性に優れたゴム系複合材料が得られることが確認された。

- 25 -

- 26 -

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和61年3月5日

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第229640号

2. 発明の名称

ゴム系複合材料の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

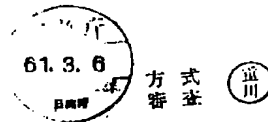
住 所 東京都中央区京橋一丁目10番1号
氏 名 (527)株式会社 プリヂストン
代表者 家 入 昭

4. 代 理 人 〒104

住 所 東京都中央区銀座3丁目11番14号
ダバクリエートビル5階 電話(545)6454
氏 名 非理士(7930)小 島 隆 司

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄及び「発明の詳細な説明」の欄。



着剤の管理を要するなど施工上のさまざまな留意点を要し、工程が複雑である上、有機溶媒の使用や前処理剤の後処理等の安全衛生面でも問題が多い。また、このような間接的な接着法はタイヤの如く高度に過酷な環境下に晒されるものに対しては実質的には使用できないという問題があり、このためタイヤ製造等の業界においては接着剤を使用しない接合技術が求められている。」と訂正する。

(9) 同第9頁第14行目に「分子間引力」とあるのを「接着力」と訂正する。

(10) 同第9頁第16行目乃至第10頁第1行目に「この場合…が好ましい。」とあるのを削除する。

(11) 同第13頁第4行目乃至第7行目に「過酸化物加硫、…加硫等」とあるのを削除する。

(12) 同第17頁の第2表における脚注(注3)に「表中Rはゴム破壊、M/Rは金属/ゴム間の界面剥離を表わし、各々の数値は破壊ないし剥離の%を表わし、 $M/R \times = R - (100 - x)$ の

6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。

(2) 明細書の第2頁第13行目及び第17行目にそれぞれ「バンパー」とあるのをいずれも「防振ゴム」と訂正する。

(3) 同第2頁第15行目に「新規複合材料の…期待さ」とあるのを「複合材料の開発がさかんになさ」と訂正する。

(4) 同第3頁第8行目の「組成物を」の次に「間接的に」を挿入する。

(5) 同第3頁第10行目の「圧着して」の次に「直接」を挿入する。

(6) 同第3頁第12行目乃至第19行目に「このうち、…を有する。」とあるのを削除する。

(7) 同第3頁第20行目に「しかも、このように」とあるのを「このうち」と訂正する。

(8) 同第4頁第2行目乃至第12行目に「複合化する方法は、…求められている。」とあるのを「複合化する間接的な方法は、防振ゴムの製造等で実用に供せられているが、被着体の前処理、接

関係がある。」とあるのを「表中Rはゴム破壊、M/Rは金属/ゴム間の界面剥離を表わし、各々の数値は破壊ないし剥離の%を表わす。」と訂正する。

(13) 同第20頁の第4表における脚注(注4)の第2行目に「し、 $R/T \times = R - (100 - x)$ の関係がある。」とあるのを「す。」と訂正する。

(14) 同第21頁第14行目乃至第15行目に「分子間引力」とあるのを「接着力」と訂正する。

(15) 同第24頁最終行目乃至第25頁第1行目に「接合が…であり、」とあるのを削除する。

以 上

特許請求の範囲

「1. 金属基体とゴム組成物とを接合してなるゴム系複合材料の製造方法において、金属基体表面上に真空蒸着法、イオンプレーティング法、DCマグネトロンスパッタリング法、2極スパッタリング法、高周波スパッタリング法から選ばれるドライメッキ法により亜鉛、銅、コバルト及びこれらの合金から選ばれる金属薄膜を付着形成し、次いで該金属薄膜上に有機コバルト塩を含有したゴム組成物を加熱圧着して加硫接着することを特徴とするゴム系複合材料の製造方法。

2. 加硫が硫黄加硫又は有機硫黄加硫である特許請求の範囲第1項記載の方法。」